

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 08 JUL 2003
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 32 663.0

Anmeldetag: 18. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

Bezeichnung: Kontinuierliche Herstellung von Organosilanen

IPC: C 07 F 7/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY



27.09.71

Kontinuierliche Herstellung von Organosilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organosilanen über Hydrosilylierung in Gegenwart einer Iridiumverbindung als Katalysator und freiem Dien als Cokatalysator.

Substituierte Alkylsilane sind von enormem wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie werden eingesetzt z.B. als Haftvermittler oder als Vernetzer.

Die Platin- bzw. Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von ungesättigten Verbindungen ist bereits vielfach untersucht worden. Die Produktausbeuten sind oft mit 20 bis 45% sehr niedrig, was auf erhebliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden werden gemäss US-A-4658050 bei der Hydrosilylierung von Allylverbindungen mit Alkoxy-substituierten Silanen verwendet. JP-A-07126271

beschreibt die Hydrosilylierung von Allylhalogeniden mit Chlorodimethylsilan in Anwesenheit von Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden. Nachteile dieser Verfahren sind entweder mäßige Ausbeuten, eine unwirtschaftlich hohe Katalysator-Konzentration und/oder eine sehr kurze Lebensdauer des Katalysators. In EP-A-1156052 und DE-C-10053037 wird zwar der Zusatz von zusätzlichen Dienliganden zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer beschrieben, doch handelt es sich in allen genannten Fällen um diskontinuierliche Prozesse, die sowohl wirtschaftlich als auch aufgrund des stark exothermen Charakters von Hydrosilylierungsreaktionen verfahrens- und sicherheitstechnisch (Gefahr des „Einschlafens“ der Reaktion und späterem „Wiederanspringens“ unter plötzlicher extrem hoher

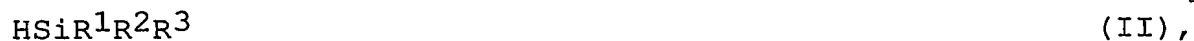
Wärme- und Druckentwicklung) sehr ungünstige Voraussetzungen beinhalten.

Die Aufgabe war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches
5 neben hohen Produktausbeuten und -reinheiten insbesondere den Aspekten der ökonomischen und vor allem verfahrens- und sicherheitstechnischen Belangen Rechnung trägt. Diese Aufgabe konnte durch die vorliegende Erfindung gelöst werden.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



15 bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

30 R^1 , R^2 , R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest,

R^4 , R^5 , R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen
gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'_2 , CN oder NCO
substituierten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor-
oder C_1 - C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4 , R^5 ,

5 R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden
sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C_1 - C_{18} -
Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'_2 , CN oder NCO
substituierte C_4 - C_{50} -Kohlenwasserstoffverbindung, die
mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen
aufweist, bedeuten,

wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck
0,11-50,0 Mpa betragen.

15

Das kontinuierliche Verfahren liefert das Silan der allgemeinen
Formel I in hohen Ausbeuten und hervorragender Reinheit.

Bei dem Verfahren werden die Zielprodukte der allgemeinen

20 Formel I beim Einsatz von sehr geringen Katalysatormengen in
Ausbeuten von mindestens 95 % bis zu 98 % erhalten. Je nach
Anwendungsgebiet kann deshalb auf eine destillative
Aufarbeitung verzichtet werden.

25 Das Verfahren ist leicht zu kontrollieren und sicher
durchzuführen.

Als technische Ausführungen zur Durchführung des Verfahrens
eignen sich alle üblichen Reaktoren zur kontinuierlichen
30 Reaktionsführung, also z. B. Rohr- und Schleifen-Reaktoren
sowie kontinuierlich betriebene Rühr-Reaktoren.

Bei der Reihenfolge der Dosierung der Reaktionskomponenten sind alle denkbaren Kombinationen möglich, insbesondere können die Komponenten teilweise vorgemischt in den Reaktor eingebracht werden. Vorzugsweise liegt der Katalysator nicht in einer
5 Umgebung von Überschuß an Silan der allgemeinen Formel II gegenüber dem Alken der allgemeinen Formel III vor, da dieser sonst Deaktivierung zeigen kann.

C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ bedeuten vorzugsweise
10 Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise weisen R¹, R², R³ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R¹, R², R³ geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste.
Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders
15 bevorzugt als R¹, R², R³ sind die Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Phenyl und Vinyl.

Kohlenwasserstoffreste R⁴, R⁵, R⁶ bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise ist
20 höchstens einer von R⁴, R⁵, R⁶ ein Alkoxyrest. Vorzugsweise weisen R⁵, R⁶ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise weisen R⁵, R⁶ höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R⁵, R⁶ geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylreste oder
25 C₁-C₆-Alkoxyreste. Besonders bevorzugt als R⁵, R⁶ sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor und Phenyl.

Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R⁴ höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf. Besonders
30 bevorzugt als R⁴ sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest **R** höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf.

Die als **Dien** eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen können neben den die ethylenischen C=C Doppelbindungen aufweisenden Moleküleinheiten noch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryleinheiten aufweisen. Vorzugsweise weisen die **Diene** 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische **Diene**. Bevorzugte Beispiele für **Diene** sind Butadien, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien.

Das **Dien** im Katalysator der allgemeinen Formel IV und das freie als Cokatalysator dienende **Dien** können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind beide **Diene** gleich.

In einem besonders bevorzugten Fall wird als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ und als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien verwendet.

Das Alken der allgemeinen Formel III wird bevorzugt im Überschuß von 0,01 bis 100 Mol-% II, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II eingesetzt. Die Iridium-Verbindung der allgemeinen Formel IV liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 1×10^{-6} bis 1×10^{-1} mol-%, insbesondere 1×10^{-4} bis 1×10^{-2} mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II vor. **Dien** wird vorzugsweise in einer Konzentration von 1×10^{-6} bis 1 mol-%, insbesondere 1×10^{-3} bis 1×10^{-1} mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt.

Das Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon (MIBK) ; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylisobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Als aprotisches Lösungsmittel kann im Verfahren auch das Zielprodukt der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Diese Verfahrensvariante ist bevorzugt.

Vorzugsweise wird das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur von 60-100° C, besonders bevorzugt bei 75-85° C durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt bevorzugt 0,2-1,5 MPa, besonders bevorzugt 0,4-0,5 MPa.

Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II einerseits und die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel III zusammen mit Iridium-Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls im Gemisch mit dem Dien andererseits kontinuierlich in einen Schleifenreaktor zudosiert. In einer anderen Variante wird zum Einfahren des Reaktors das Zielprodukt der allgemeinen Formel I oder ein

zuvor genanntes Lösungsmittel zusammen mit Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls **Dien** vorgelegt und eine Mischung aus Komponenten III und gegebenenfalls **Dien** einerseits sowie die Komponente der Formel II andererseits
5 kontinuierlich zudosiert. Die gemittelten Verweilzeiten der Reaktorinhalte liegen vorzugsweise bei 5 bis 60 Minuten, insbesondere bei 10 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt 25 bis 30 Minuten.

10

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

15 In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20° C.

Beispiel 1 In einen auf 80° C temperierten und unter 0,4 MPa
20 Druck stehenden Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 1,4 l werden über jeweils eine Dosierpumpe Dimethylchlorsilan einerseits und eine Mischung von $2,7 \times 10^{-3}$ mol-% Di- μ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und 7×10^{-1} mol-% 1,5-Cyclooctadien in Allylchlorid andererseits im molaren
25 Verhältnis 1:1,05 Silan:Allylchlorid-Mischung mit einer Geschwindigkeit von 2,8 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses
30 wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 50° C und einem Druck von 0,2 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 2,1 l/h (bezogen auf das Gesamt-
5 Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95%
10 in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 100° C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die
15 Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-
20 chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor
25 bei 130° C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des
30 Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1:1 Silan:Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1:1,3 Silan:Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 7

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß 1×10^{-4} mol-% Di- μ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und 1×10^{-3} mol-% 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 8

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß Toluol als Lösungsmittel vor Dosierbeginn in den Reaktor vorgelegt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels

Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

5

Beispiel 9

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle des Schleifenreaktors ein Rohrreaktor eingesetzt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels

10 Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

15 **Beispiel 10**

Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle eines frisch zubereiteten Katalysator-/Cokatalysator-Gemischs der bei der Abtrennung des Produkt erhaltene hochsiedende Rückstand eingesetzt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der

20 Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von >99% bezogen auf das Silan erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I

5



bei dem Silan der allgemeinen Formel II

10



mit Alken der allgemeinen Formel III



15

in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



20

und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

R^1, R^2, R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest,

25

R^4, R^5, R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'_2 , CN oder NCO substituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4, R^5, R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

30

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'₂, CN oder NCO substituierte C₄-C₅₀-Kohlenwasserstoffverbindung, die
5 mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten,
wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck 0,11-50,0 Mpa betragen.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem R¹, R² und R³ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R⁵, R⁶ C₁-C₆-Alkylreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem R⁴ ausgewählt wird aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

20 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem Dien in einer Konzentration von 1x10⁻⁶ bis 1 mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt wird.

25 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Reaktionstemperatur 60-100° C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ eingesetzt wird.

30 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wird.

Kontinuierliche Herstellung von Organosilanen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



10

bei dem Silan der allgemeinen Formel II



15 mit Alken der allgemeinen Formel III



20

in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



25

und freiem **Dien** als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei die Reaktionstemperatur 30-200° C und der Reaktionsdruck 0,11-50,0 Mpa betragen und wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R und **Dien** die Bedeutungen aus Anspruch 1 aufweisen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.